

(6)

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 août 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/068893 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C10G 27/12

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP03/01347

(22) Date de dépôt international :  
11 février 2003 (11.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02.01881 14 février 2002 (14.02.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du  
Prince Albert, 33, B-1050 BRUXELLES (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : SCHOE-  
BRECHTS, Jean-Paul [BE/BE]; Allée des Vignes,  
7, B-1390 GREZ-DOICEAU (BE). LOUIS, Chantal  
[BE/BE]; Rue du Potaerdenberg, 312A, B-1070 BRUX-  
ELLES (BE).

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY  
(Société Anonyme), Département de la Propriété Intel-  
lectuelle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 BRUXELLES  
(BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR THE DESULFURIZATION AND/OR DENITROGENATION OF A HYDROCARBON MIXTURE

(54) Titre : PROCEDE DE DESULFURATION ET/OU DE DESAZOTATION D'UN MELANGE D'HYDROCARBURES

(57) Abstract: Disclosed is a method for the desulfurization and/or denitrogenation of a hydrocarbon mixture containing nitro-  
genated and/or sulfured compounds, the sulfur atom of which belongs to an aromatic cycle. The inventive method comprises an  
oxidation stage during which the sulfured and/or nitrogenated compounds are oxidized by means of an aqueous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution. An  
aqueous phase containing essentially the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution coexists with another organic phase containing essentially the hydrocarbon  
mixture during said oxidation stage. Oxidation is performed by simultaneously reacting an acidic catalyst with the hydrogen per-  
oxide, at least part of said acidic catalyst forming a phase that is distinct from the aqueous and organic phases. The acidic catalyst  
contains acidic groups that react with the hydrogen peroxide so as to form an agent which oxidizes the sulfured and/or nitrogenated  
compounds during the oxidation stage.

(57) Abrégé : Procédé de désulfuration et/ou de désazotation d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés azotés et/ou  
des composés soufrés dont l'atome de soufre fait partie d'un cycle aromatique, comprenant une étape d'oxydation au moyen d'une  
solution aqueuse d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> afin d'oxyder les composés soufrés et/ou les composés azotés, dans lequel, au cours de l'étape d'oxydation,  
coexistent une phase aqueuse contenant essentiellement la solution d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et une autre phase organique contenant essentiellement le  
mélange d'hydrocarbures, et dans lequel l'oxydation est effectuée en mettant en uvre simultanément avec le peroxyde d'hydrogène  
un catalyseur acide dont une partie au moins forme une phase distincte des phases aqueuses et organiques, et qui comporte des  
groupements acides susceptibles de réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former lors de l'étape d'oxydation un agent oxydant  
les composés soufrés et/ou les composés azotés.

WO 03/068893 A2



FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG)

- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de la demande antérieure (règle 4.17.iii)) pour la désignation suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

**Publiée :**

- sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Procédé de désulfuration et/ou de désazotation d'un mélange d'hydrocarbures

La présente invention concerne un procédé de désulfuration et/ou de désazotation d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés azotés et/ou des composés soufrés dont l'atome de soufre fait partie d'un cycle aromatique, comprenant au moins une étape d'oxydation, dans laquelle on utilise, à titre d'oxydant, du peroxyde d'hydrogène en présence d'un catalyseur acide. Elle concerne en particulier la désulfuration et/ou la désazotation de carburants, tels que le diesel, qui contiennent des composés soufrés du type benzothiophène et dibenzothiophène substitués ou non, et/ou des composés azotés du type aniline, acridine, quinoléine, indole et carbazole, substitués ou non.

D'une part, pour des raisons liées à certaines opérations catalytiques de raffinage, la présence de composés azotés basiques doit être limitée. Il est en effet connu que ce type de composés peut empoisonner les catalyseurs utilisés dans ces opérations (hydrodésulfuration et craquage catalytique).

D'autre part, pour des raisons environnementales, les spécifications sur la teneur en soufre des carburants deviennent de plus en plus sévères. Ainsi, depuis l'an 2000, les teneurs maximales en soufre dans l'essence et le diesel, autorisées par l'Union Européenne, sont respectivement de 150 et 350 ppm en poids. A partir de 2005, ces limites tomberont à 50 ppm en poids. Des limitations sont également attendues pour le mazout de chauffage, pour lequel la spécification actuelle est de 2000 ppm en poids de soufre.

Le procédé classique d'élimination du soufre des pétroles est basé sur la réaction d'hydrodésulfuration représentée par



où RSR' représente un composé soufré.

Ce procédé connu présente certains inconvénients. Par exemple, le respect des nouvelles spécifications en soufre nécessite des conditions plus sévères d'hydrodésulfuration (excès d'hydrogène, plus haute température, plus haute pression, ...) et entraîne nécessairement une augmentation du coût des carburants. En outre, certains composés soufrés que l'on retrouve dans les coupes pétrolières, tels que les benzothiophènes et dibenzothiophènes substitués comme par exemple le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothio-

phène, sont très résistants à l'hydrodésulfuration. Le soufre qui y est présent est donc difficile à éliminer par cette voie.

Une alternative au procédé d'hydrodésulfuration basée sur l'oxydation des composés soufrés est décrite dans le document intitulé « DMSO extraction of  
5 sulfones from selectively oxidized fuels » qui a été publié dans « Symposium on General Papers Presented Before the Division of Petroleum Chemistry, Inc., 217<sup>th</sup> National Meeting, American Chemical Society, Anaheim, CA, March 21-25, 1999 ». Il s'agit d'une oxydésulfuration au moyen de peroxyde d'hydrogène, d'acide acétique et d'acide sulfurique pour transformer les  
10 composés soufrés en sulfones correspondantes, suivie de traitements d'extraction pour éliminer les sulfones. L'acide sulfurique catalyse la formation de l'acide peracétique par réaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'acide acétique.

Cette alternative connue présente certains inconvénients liés à l'utilisation d' $H_2SO_4$ . En effet, la solubilisation de  $H_2SO_4$  dans la phase organique constituée  
15 essentiellement du carburant pourrait conduire à une contamination du carburant par des résidus d' $H_2SO_4$ , substance contenant du soufre, élément que l'on veut précisément éliminer.

Un autre inconvénient réside dans la solubilisation de l'acide acétique et de l'acide peracétique dans la phase organique constituée essentiellement du  
20 carburant, qui conduit à une contamination du carburant par des résidus de ces produits dont l'élimination et le recyclage constituent des étapes supplémentaires.

La présente invention vise à éviter les inconvénients précités et à fournir un procédé nouveau d'élimination du soufre et/ou de l'azote dans les mélanges  
25 d'hydrocarbures contenant des composés azotés et/ou des composés soufrés dont l'atome de soufre fait partie via l'un de ses doublets non liants d'un cycle aromatique, en remplaçant les systèmes catalytiques connus basés sur le couple acide acétique/acide peracétique par un nouveau catalyseur acide qui soit à la fois un acide suffisamment fort pour générer, en présence du seul peroxyde  
30 d'hydrogène, un agent oxydant les composés soufrés et/ou les composés azotés (par exemple le peracide correspondant), capable de compatibiliser les phases aqueuses et organiques au voisinage du site catalytique, et stable en présence de peroxyde d'hydrogène.

L'invention concerne dès lors un procédé de désulfuration et/ou de  
35 désazotation d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés azotés et/ou des composés soufrés dont l'atome de soufre fait partie via l'un de ses doublets

non liants d'un cycle aromatique, comprenant au moins une étape d'oxydation au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène afin d'oxyder les composés soufrés et/ou les composés azotés, dans lequel, au cours de l'étape d'oxydation, coexistent une phase aqueuse contenant essentiellement la solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène et une autre phase organique contenant essentiellement le mélange d'hydrocarbures, et dans lequel l'oxydation est effectuée en mettant en œuvre simultanément avec le peroxyde d'hydrogène au moins un catalyseur acide dont une partie au moins forme une phase distincte des phases aqueuses et organiques, et qui comporte des groupements acides susceptibles de réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former lors de l'étape d'oxydation un agent oxydant les composés soufrés et/ou les composés azotés.

Sans vouloir être liée par une explication théorique, la demanderesse pense que, dans le procédé selon l'invention, le peroxyde d'hydrogène réagirait avec le catalyseur acide pour former in situ lors de l'oxydation soit des groupements peracides soit un cation hydroperoxonium ( $H_3O_2^+$ ), ces entités jouant le rôle d'agent oxydant pour oxyder les composés soufrés notamment en sulfones correspondantes, et/ou pour oxyder les composés azotés notamment en oxydes d'amine, acridones, indigo et composés nitro ou nitroso correspondants. En général, cette oxydation est réalisée en l'absence d'acide carboxylique (tel que l'acide acétique) et/ou d'acide de pKa inférieur ou égal à 4 (tel que l'acide sulfurique) différent du catalyseur.

Dans le milieu réactionnel d'oxydation, on peut distinguer plusieurs phases différentes : une phase aqueuse contenant essentiellement de l'eau et le peroxyde d'hydrogène, et une phase organique contenant essentiellement le mélange d'hydrocarbures.

Un des éléments caractéristiques de l'invention réside dans l'utilisation d'un catalyseur acide dont une partie au moins forme une phase distincte de ces phases aqueuse et organique. En général, la majeure partie, par exemple au moins 50 % en poids, en particulier au moins 70 % en poids et de préférence au moins 90 % en poids, du catalyseur acide se trouve dans cette phase distincte. Celle-ci peut être liquide ou solide. Par conséquent, le catalyseur acide est en contact avec les phases aqueuse et organique dans un milieu au moins triphasique, la première phase étant la phase liquide aqueuse, la deuxième étant la phase organique généralement liquide et la troisième étant la phase du catalyseur acide, liquide ou solide. Le fait d'utiliser un catalyseur qui forme une phase distincte présente l'avantage que le catalyseur peut être facilement séparé du milieu

réactionnel par toute méthode connue, et en particulier de la phase organique, ce qui évite une contamination de celle-ci. Lorsque le catalyseur est solide, celui-ci peut par exemple être utilisé en suspension dans le milieu réactionnel ou sous la forme d'un lit fixe.

5        Un autre élément caractéristique de l'invention réside dans le fait de mettre en œuvre en même temps le peroxyde d'hydrogène avec le catalyseur acide en présence du mélange d'hydrocarbures de manière à ce que l'agent oxydant soit préparé in situ lors de l'étape d'oxydation par réaction entre le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur acide. Par conséquent, dans le procédé de  
10 l'invention, l'agent oxydant n'est pas préparé au préalable, dans une étape préliminaire à l'étape d'oxydation, ni séparé de son milieu de préparation, ni mis en œuvre en l'absence de peroxyde d'hydrogène.

Par « désulfuration », on entend désigner tout traitement permettant de réduire, dans le mélange d'hydrocarbures, la teneur en soufre présent dans les  
15 composés soufrés dont l'atome de soufre fait partie d'un cycle aromatique.

Par « désazotation » on entend désigner tout traitement permettant de réduire la teneur en azote du mélange d'hydrocarbures.

Par « mélange d'hydrocarbures », on entend désigner tout produit contenant majoritairement des hydrocarbures combustibles tels que des  
20 paraffines, des oléfines, des composés naphthéniques et des composés aromatiques. Il peut s'agir de pétrole brut ou d'un dérivé du pétrole obtenu par tout traitement de raffinage connu. Le mélange d'hydrocarbures peut être choisi parmi les carburants pour voiture tels que l'essence ou le diesel, et parmi les combustibles domestiques comme par exemple le mazout de chauffage.

25        Dans le procédé de l'invention, les composés soufrés contiennent en général de 4 à 40 atomes de carbone, en particulier de 8 à 30 atomes de carbone. Les composés soufrés peuvent être choisis parmi ceux dont l'atome de soufre fait partie d'un cycle aromatique à 5, 8 ou 9 atomes. Les cycles à 5 atomes sont les plus courants. Il peut par exemple s'agir du cycle thiophène. Les composés  
30 soufrés contenant un cycle thiophène sont par exemple le benzothiophène, le dibenzothiophène, le benzonaphtothiophène, leurs dérivés mono- ou multisubstitués, et leurs mélanges. Les groupements qui substituent contiennent en général de 1 à 20 atomes de carbone, en particulier de 1 à 10 atomes de carbone. Des substituants usuels sont le méthyle, l'éthyle, le n-propyle et  
35 l'isopropyle. On peut citer à titre d'exemple de dérivés substitués, le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène.

Les composés soufrés peuvent être oxydés par exemple en sulfoxydes, sulfones et acides sulfoniques correspondants.

Par « composés azotés » on entend désigner tous les composés présents dans le mélange d'hydrocarbures qui contiennent de l'azote. Il s'agit en particulier de l'indole, du carbazole, de la quinoléine, de l'acridine, de l'aniline, de leurs dérivés mono- ou multisubstitués, et de leurs mélanges.

Les composés azotés peuvent être oxydés par exemple en oxydes d'amine, acridones, indigo et composés nitroso ou nitro.

Dans le procédé de l'invention, il est préférable que le catalyseur soit exempt de titane.

Le catalyseur acide utilisé dans le procédé de l'invention comporte des groupements acides. Ceux-ci sont de préférence organiques. Ils peuvent être aliphatiques, alicycliques, hétérocycliques ou aromatiques. Ils contiennent au moins une fonction acide qui peut être choisie parmi les fonctions acides carboxylique de formule  $-\text{COOH}$ , sulfonique de formule  $-\text{SO}_3\text{H}$  et/ou phosphonique de formule  $-\text{PO}_3\text{H}$ . D'autres exemples de fonctions acides sont les fonctions acides boronique, arsonique, phosphinique, séléninique, sélénonique et sulfinique. Les fonctions acides carboxylique et sulfonique donnent de bons résultats. La fonction acide carboxylique est préférée.

Des groupements acides qui conviennent bien sont ceux qui contiennent des fonctions acides dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par au moins un groupement électro-attracteur. La substitution sur l'atome de carbone en position  $\alpha$  est préférée.

Par « groupement électro-attracteur » on entend tout groupement fonctionnel capable d'attirer plus fortement les électrons de la liaison avec l'atome de carbone que ne le ferait un atome d'hydrogène occupant la même position. Des groupements électro-attracteurs qui conviennent sont  $-\text{OR}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{X}$ ,  $-\text{CX}_3$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{SO}_2\text{R}$ ,  $-\text{NO}_2$  et  $-\text{NR}_3^+$  où R est un groupement hydrocarboné et X un halogène. L'halogène peut être le fluor ou le chlore. Le fluor est préféré. R peut contenir de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 1 à 10 atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène de R peuvent être partiellement ou totalement remplacés par des atomes de fluor. Les groupements électro-attracteurs les plus courants sont  $-\text{Cl}$ ,  $-\text{CF}_3$  et  $-\text{F}$ .

Les groupements acides particulièrement préférés sont  $-\text{CCl}_2\text{A}$ ,  $-\text{CClFA}$ ,  $-\text{CCl}(\text{CF}_3)\text{A}$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{A}$  et  $-\text{CF}_2\text{A}$  où A est une fonction acide

telle que définie ci-dessus. Le groupement acide  $-\text{CF}_2-\text{COOH}$  est tout particulièrement préféré.

Dans une première variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide est choisi parmi les composés perfluorés portant des fonctions acides telles que  
5 définies ci-avant, liquides à 25°C et 1 atm, et ayant une masse molaire supérieure à 250 g/mol. La masse molaire est le plus souvent inférieure ou égale à 10 000 g/mol. Par « perfluoré », on entend désigner une structure dans laquelle tous les atomes d'hydrogène du squelette hydrocarboné ont été remplacés par des atomes de fluor. Les fonctions acides préférées sont les fonctions acides  
10 carboxylique et/ou sulfonique. La fonction acide carboxylique est tout particulièrement préférée. On peut citer à titre d'exemples de composés perfluorés, les perfluoropolyéthers comme les produits KRYTOX® 157 FS de la société DUPONT qui contiennent des fonctions acides carboxyliques, les produits FLUOROLINK® C de la société AUSIMONT qui contiennent des  
15 fonctions acides carboxyliques et les produits DEMNUM® SH de la société DAIKIN qui contiennent des fonctions acides carboxyliques. De tels composés perfluorés sont décrits dans la demande internationale WO 00/71590. On peut encore citer à titre d'exemples de composés perfluorés, les produits de formule  $\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{COOH}$  commercialisés par la société  
20 ALDRICH qui contiennent des fonctions acides carboxyliques.

Dans une deuxième variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide est choisi parmi les polymères perfluorés solides à 25°C et 1 atm portant des fonctions acides telles que définies ci-avant. Les fonctions acides préférées sont les fonctions acides carboxylique et/ou sulfonique. Des polymères perfluorés  
25 portant des fonctions acides sulfoniques sont décrits dans la publication de M.A. Harmer et al, J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 7708-7715 et dans le Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1991, Volume 1, p. 970. Des polymères perfluorés portant des fonctions acides carboxyliques sont décrits dans la publication de H. Ukihashi, CHEMTECH February 1980, 118-120 et  
30 dans le Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Fourth Edition, 1991, Volume 1, p. 970. On peut citer à titre d'exemple de polymère perfluoré solide ayant des fonctions acides sulfoniques, les polymères de la marque NAFION® de la société DUPONT, et à titre d'exemple de polymère perfluoré solide ayant des fonctions acides carboxyliques, les polymères de la marque  
35 FLEMION® de la société ASAHI.



Dans cette deuxième variante, le catalyseur acide peut être constitué du polymère seul ou il peut être constitué d'une matrice dans laquelle le polymère est dispersé sous la forme de particules. La matrice est de préférence inorganique. Elle contient le plus souvent de la silice, de l'alumine, de la zircone.

5 La silice pure est préférée. On peut citer à titre d'exemple le matériau NAFION<sup>®</sup> SAC 13 commercialisé par ALDRICH dont la synthèse est décrite dans la publication de M.A. Harmer et al, J. Am. Chem. Soc. 1996, 116, 7708-7715.

Dans une troisième variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide est choisi parmi les polymères non perfluorés portant des fonctions acides dont  
10 l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par des groupements électro-attracteurs, les fonctions acides et les groupements électro-attracteurs étant tels que définis plus haut. Les fonctions acides préférées sont les fonctions acides carboxylique, sulfonique et/ou phosphonique. Les groupements acides préférés sont  $-\text{CCl}_2\text{A}$ ,  $-\text{CClFA}$ ,  $-\text{CCl}(\text{CF}_3)\text{A}$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{A}$  et  $-\text{CF}_2\text{A}$  où A est une  
15 fonction acide telle que définie ci-dessus. Le groupement acide  $-\text{CF}_2\text{-COOH}$  est tout particulièrement préféré. Les polymères non perfluorés peuvent être choisis parmi les polymères obtenus par polymérisation d'un ou de plusieurs des monomères suivants :

20  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-CF}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CF}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-O-CF}(\text{CF}_3)\text{-COOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF-COOH}$  et  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{-COOH}$ .

Dans cette troisième variante, le catalyseur acide peut être constitué du polymère seul ou il peut être constitué d'une matrice dans laquelle le polymère est dispersé sous la forme de particules. La matrice est de préférence inorganique. Elle contient le plus souvent de la silice, de l'alumine, de la zircone.  
25 La silice pure est préférée.

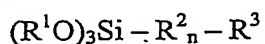
Dans une quatrième variante du procédé de l'invention, le catalyseur acide est choisi parmi les solides inorganiques portant des groupements acides contenant une fonction acide dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par des groupements électro-attracteurs, les fonctions acides et les  
30 groupements électro-attracteurs étant tels que définis plus haut. Les fonctions acides préférées sont les fonctions acides carboxylique, sulfonique et/ou phosphonique. Les groupements acides préférés sont  $-\text{CCl}_2\text{A}$ ,  $-\text{CClFA}$ ,  $-\text{CCl}(\text{CF}_3)\text{A}$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{A}$  et  $-\text{CF}_2\text{A}$  où A est une fonction acide telle que définie ci-dessus. Le groupement acide  $-\text{CF}_2\text{-COOH}$  est tout  
35 particulièrement préféré.

Le solide inorganique contient le plus souvent de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de bore, de la zircone et leurs mélanges. La silice pure et les mélanges de silice et d'oxyde de bore sont préférés.

Les solides inorganiques portant les groupements acides peuvent  
5 notamment être obtenus en mettant en œuvre un agent de greffage comportant au moins une fonction acide dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par au moins un groupement électro-attracteur, la fonction acide et le groupement électro-attracteur étant tels que définis plus haut. En variante, l'agent  
10 de greffage peut comporter un précurseur du groupement acide contenant une fonction acide dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par au moins un groupement électro-attracteur.

Par « précurseur du groupement acide » on entend tout groupement susceptible d'être transformé en le groupement acide souhaité par un ou plusieurs traitements ultérieurs au greffage, le traitement ultérieur pouvant avoir  
15 comme effet de générer la fonction acide (premier cas où le précurseur contient déjà le groupement électro-attracteur) ou d'introduire le groupement électro-attracteur (deuxième cas où le précurseur contient déjà la fonction acide) ou d'effectuer les deux opérations précédentes (troisième cas où le précurseur ne contient ni la fonction acide ni le groupement électro-attracteur).

20 On peut citer à titre d'exemple d'agent de greffage les composés de formule



dans laquelle :

- n est 0 ou 1.
- $R^1$  est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié pouvant contenir de 1 à 4 atomes de carbone. Les radicaux méthyle et éthyle sont préférés.
- $R^2$  est un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, aliphatique, alicyclique, hétérocyclique ou aromatique, pouvant être totalement ou partiellement fluoré et pouvant contenir des hétéroatomes.  $R^2$  peut contenir de 1 à 20 atomes de carbone. Les hétéroatomes peuvent être de l'oxygène ou de l'azote. On peut citer à titre d'exemple  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  et  $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ .
- $R^3$  est un groupement acide ou un précurseur du groupement acide, ce groupement acide comportant une fonction acide dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par un groupement électro-attracteur, tel que défini plus haut. On peut citer à titre d'exemples du précurseur les groupements thiol, nitrile, vinyle, allyle ou ester de formule  $-COOR^4$  où  $R^4$  est

un radical hydrocarboné linéaire ou ramifié, aliphatique, alicyclique, hétérocyclique ou aromatique.  $R^4$  peut contenir des hétéroatomes tels que le fluor, l'oxygène et/ou l'azote.  $R^4$  peut contenir de 1 à 20 atomes de carbone.

Les esters méthyliques ou éthyliques sont préférés.

Les agents de greffage qui conviennent bien sont ceux de formule

1.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-CF_2-COOH$
2.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CF_2-COOH$
3.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CF(CF_3)-COOH$
- 5 4.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-CF_2-COOCH_3$  (contenant un précurseur du premier cas)
5.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CF_2-COOCH_3$  (contenant un précurseur du premier cas)
6.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CF(CF_3)-COOCH_3$  (contenant un
- 10 précurseur du premier cas)
7.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH=CH_2$  (contenant un précurseur du troisième cas).

Après greffage de cet agent, le solide greffé peut être traité dans un premier traitement ultérieur par le chlorodifluoroacétate d'éthyle, et ensuite dans un deuxième traitement ultérieur par de l'eau, pour obtenir le groupement acide

- 15  $-CF_2-COOH$ .
8.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH=CH_2$  (contenant un précurseur du troisième cas)
9.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CF_2-CH_2SH$  (contenant un précurseur du premier cas)
10.  $(CH_3-CH_2-O)_3Si-CH_2-CH_2-CF_2CN$  (contenant un précurseur du premier cas).

20 L'agent de greffage peut être mis en œuvre selon deux voies différentes.

Selon la première voie, l'agent de greffage est mis en œuvre pendant la fabrication du solide inorganique. Dans le cas de la silice, on peut faire réagir une source de silicium avec l'agent de greffage en présence d'un agent hydrolysant et éventuellement d'un agent structurant, afin d'obtenir en une seule

25 étape le solide inorganique greffé. Le principe de ce greffage est décrit dans la publication de J.H. Clark et al, C.R. Acad. Sci. Paris, Série IIc, Chimie/Chemistry. 3 (2000) 399-404. Le même mode opératoire pourrait bien entendu être utilisé pour d'autres solides que la silice.

Dans cette première voie :

- la source de silicium peut être choisie parmi les halogénures de silicium, les silices, les silicates de métaux alcalins ou alcalino-terreux et les alcoolates de silicium. Ces derniers conviennent particulièrement bien. Les méthanolates,

éthanolates, propanolates, butanolates linéaires ou ramifiés donnent de bons résultats. Le tétraéthylorthosilicate est préféré.

- l'agent hydrolysant peut être choisi parmi les solutions aqueuses contenant une base ou un acide. La base et l'acide peuvent être organiques ou inorganiques. Comme exemple de base, on peut citer l'ammoniac, les hydroxydes alcalins ou alcalino-terreux, les amines et les hydroxydes de tétraalkylammonium. Ces derniers sont préférés. Comme exemple d'acide, on peut citer les acides minéraux tels que les acides halogénés et les acides oxygénés, et les acides organiques sulfoniques ou carboxyliques. Les acides dont le pKa dans l'eau est inférieur ou égal à -1,74 sont préférés.
- L'agent structurant peut être choisi parmi ceux qui conduisent à la structure souhaitée. Comme exemples d'agent structurant, on peut citer les amines, les phosphines, les sels d'ammonium quaternaires et les sels de phosphonium quaternaires.

Selon la deuxième voie, l'agent de greffage est mis en contact avec le solide inorganique dans une étape ultérieure à la fabrication du solide inorganique, par tout moyen connu adéquat, par exemple selon le principe décrit dans la publication de W. Van Rhijn et al, Stud. Surf. Sci. Catal. 1998, 117, 183-190.

- 5
- La quantité de catalyseur acide mis en œuvre doit être suffisante pour permettre une formation en quantité suffisante de l'agent oxydant pour permettre une oxydation rapide des composés soufrés et/ou des composés azotés. Elle dépend de la teneur en groupements acides du catalyseur, du nombre de
- 10
- fonctions acides par groupement acide du catalyseur, et de la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la phase aqueuse. La quantité de catalyseur acide est généralement telle que le nombre de moles de fonctions acides par kg de phase aqueuse avec laquelle le catalyseur est en contact est inférieur ou égal à 15 moles/kg, en particulier inférieur ou égal à 10 moles/kg, de préférence inférieur
- 15
- ou égal à 5 moles/kg. Ce nombre est le plus souvent supérieur ou égal à 0,01 mole/kg, plus précisément supérieur ou égal à 0,05 mole/kg, et de préférence à supérieur ou égal à 0,10 mole/kg. Des quantités qui conduisent à un nombre supérieur ou égal à 0,5 mole/kg et inférieur ou égal à 3 mole/kg donnent de bons résultats.

- 20
- Le catalyseur acide, lorsqu'il est solide, est de préférence mis en œuvre sous forme de particules, pouvant être obtenues par tout procédé connu. On pense aux formes telles que les poudres, les billes, les pastilles, les extrudés ou

les structures en nids d'abeilles. La taille moyenne de ces particules dépend du type de mise en œuvre. Pour un procédé où le catalyseur est en suspension, la taille moyenne des particules est en général supérieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement à 10  $\mu\text{m}$  et tout particulièrement à 50  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne des particules est habituellement inférieure ou égale à 500  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement à 250  $\mu\text{m}$  et tout particulièrement à 150  $\mu\text{m}$ . Des tailles moyennes supérieures ou égales à 100  $\mu\text{m}$  et inférieures ou égales à 125  $\mu\text{m}$  conviennent particulièrement bien. Pour un procédé où le catalyseur est utilisé en lit fixe, la taille moyenne des particules est généralement supérieure ou égale à 0,5 mm, plus particulièrement à 1 mm et tout particulièrement 2 mm. La taille moyenne des particules est couramment inférieure ou égale à 100 mm, plus particulièrement à 75 mm et tout particulièrement à 50 mm. Des tailles moyennes supérieures ou égales à 5 mm et inférieures ou égales à 30 mm conviennent particulièrement bien.

L'étape d'oxydation du procédé de l'invention consiste à mettre en contact le mélange d'hydrocarbures, le peroxyde d'hydrogène et le catalyseur acide, par tout moyen connu assurant un contact intime des différentes phases.

Dans le procédé de l'invention, l'oxydation est généralement réalisée à une température supérieure ou égale à 0°C, en particulier à 10°C et de préférence à 20°C. La température est habituellement inférieure ou égale à 200°C, plus précisément à 150°C et en particulier à 100°C. Des températures de 25 à 80°C conviennent bien.

Avant mise en œuvre dans le procédé de l'invention, la solution de peroxyde d'hydrogène présente le plus souvent une concentration en peroxyde d'hydrogène supérieure ou égale à 1 % en poids, en particulier à 10 % en poids. La concentration en peroxyde d'hydrogène est couramment inférieure ou égale à 80 % en poids, par exemple à 70 % en poids. Une concentration de 30 à 60 % en poids convient bien.

La quantité de peroxyde d'hydrogène présente dans le milieu réactionnel au moins triphasique d'oxydation dépend de la quantité de soufre et/ou d'azote présent dans le mélange d'hydrocarbures. Le rapport molaire peroxyde d'hydrogène / (soufre et/ou azote) est généralement supérieur ou égal à 1, en particulier à 2. Ce rapport est souvent inférieur ou égal à 5000, par exemple à 3000. Les rapports de 3 à 1500 conviennent bien.

La phase aqueuse contenant essentiellement la solution de peroxyde d'hydrogène, qui entre en contact avec la phase organique contenant essentiellement le mélange d'hydrocarbures, est mise en œuvre en un volume tel

que le rapport des volumes de ces phases assure une dispersion optimale des phases. Ce rapport est généralement inférieur ou égal à 0,5, en particulier à 0,3. Il est habituellement supérieur ou égal à 0,01, par exemple à 0,05. Des valeurs supérieures ou égales à 0,1 et inférieures ou égales à 0,25 conviennent bien.

5 Dans le procédé de l'invention, l'oxydation peut être réalisée à la pression atmosphérique ou à une pression suratmosphérique. On préfère travailler à la pression atmosphérique.

Dans le procédé de l'invention, l'oxydation peut être précédée d'une ou plusieurs étapes d'hydrodésulfuration. Elle peut également être suivie d'une ou  
10 plusieurs étapes de séparation des composés soufrés oxydés et/ou des composés azotés oxydés. Ces séparations peuvent être effectuées de différentes manières : distillation, extraction au moyen de solvants, adsorption sur des solides, pyrolyse, hydrolyse acide ou basique et précipitation. Une extraction qui donne des résultats satisfaisants est celle au moyen d'un solvant d'extraction  
15 comprenant de l'adiponitrile et/ou du carbonate de 1,2-propylène.

Le procédé de l'invention peut être effectué en continu ou en discontinu.

Exemple 1 (non conforme à l'invention)

On a utilisé une solution synthétique de benzothiophène (BT) et dibenzothiophène (DBT) dans le toluène pour simuler un mélange  
20 d'hydrocarbures contenant des dérivés soufrés. Les composés du type benzo- et dibenzothiophènes sont difficiles à éliminer par hydrodésulfuration et contribuent majoritairement à la teneur en S de certains produits pétroliers.

Dans un réacteur double enveloppe en pyrex équipé d'un agitateur à pales et surmonté d'un réfrigérant refroidi à - 20 °C, on a introduit 80 g d'une  
25 solution de benzothiophène (BT, 6,535 g/kg) et de dibenzothiophène (DBT, 8,169 g/kg) dans le toluène, ce qui correspondait à une teneur en S de 2 980 ppm en poids et 12,29 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 38,2 % en poids. Le mélange a été agité pendant 1 h à 25 °C puis pendant 3 h à 80 °C.

Les teneurs en BT et DBT ont été déterminées par chromatographie en  
30 phase vapeur après 4 h.

Après 4 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondaient à une teneur en S de 2 835 ppm poids.

Exemple 2 (conforme à l'invention)

On a reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on a introduit  
35 19,93 g d'un composé liquide perfluoré (selon la première variante) de formule  $\text{CF}_3\text{O}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_x(\text{CF}_2\text{O})_y\text{CF}_2\text{COOH}$  (poly(hexafluoropropylene oxide-co-

difluoromethylene oxide) monocarboxylic acid, ALDRICH). Le mélange a été agité pendant 1 h à 25 °C puis pendant 3 h à 50 °C.

Après 4 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspon-  
daient à une teneur en S de 784 ppm poids.

5      Exemple 3 (conforme à l'invention)

On a reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on a introduit  
12,80 g de polymère NAFION® NR 50 (billes 150 µm).

Après 4 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspondent  
à une teneur en S de 2 443 ppm poids.

10      Exemple 4 (conforme à l'invention)

On a reproduit les conditions de l'exemple 1 sauf que l'on a introduit  
11,65 g de polymère NAFION® NR 50 (ALDRICH) modifié en suivant la  
procédure décrite dans le brevet US 4,151,053 après avoir été préalablement  
réduit à l'état de particules de taille inférieure à 355 µm.

15      Après 4 h de réaction, les teneurs résiduelles en BT et DBT correspon-  
daient à une teneur en S de 799 ppm poids.

Exemple 5 (conforme à l'invention)

20      L'étape d'oxydation a été effectuée sur du Light Cycle Oil (LCO)  
hydrotraité dont la teneur en soufre est de 1 200 ppm pds mesurée par  
fluorescence X. Une analyse par chromatographie en phase vapeur avec  
détection spécifique du soufre par émission atomique (AED) a montré que les  
composés soufrés présents étaient dérivés du benzothiophène et du  
dibenzothiophène, et plus particulièrement du dibenzothiophène, du  
4-méthyldibenzothiophène et du 4,6-diméthyldibenzothiophène.

25      Par un réacteur en Pyrex double enveloppe pourvu d'un agitateur à pales en  
verre et en polymère fluoré Teflon®, d'un point d'introduction d'azote, d'un  
réfrigérant maintenu à - 25 °C, d'un système d'addition de la solution de  
peroxyde d'hydrogène, on a introduit successivement 9,4547 g de résine  
sulfonique Nafion® NR50, modifiée en suivant la procédure décrite dans le brevet  
30      US 4,151,053 après avoir été préalablement réduite à l'état de particules de taille  
inférieure à 355 µm, et 59,070 g de LCO. Le mélange a été porté à 80 °C et  
6,43 mL d'une solution aqueuse à 39 % pds de peroxyde d'hydrogène ont été  
ajoutés. Le milieu réactionnel triphasique a été agité à 80 °C pendant 5h. Le  
milieu réactionnel a ensuite été filtré et les phases ont été séparées. L'analyse du  
35      LCO par chromatographie en phase vapeur avec détection spécifique du soufre a

indiqué un taux de conversion des composés soufrés présents dans la charge pétrolière de départ de 85 %.

Exemple 6 (conforme à l'invention)

- 5 On a reproduit les conditions de l'exemple 4 sauf que l'on a utilisé une solution synthétique de quinoléine (QUI) et d'indole (IND) dans le toluène pour simuler un mélange d'hydrocarbures contenant des composés azotés. La solution contient 238 ppm en poids de N.

Après 3 h de réaction, les teneurs résiduelles en QUI et IND correspondaient à une teneur en N inférieure à 5 ppm en poids.



## REVENDEICATIONS

1. Procédé de désulfuration et/ou de désazotation d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés azotés et/ou des composés soufrés dont l'atome de soufre fait partie via l'un de ses doublets non liants d'un cycle  
5 aromatique, comprenant au moins une étape d'oxydation au moyen d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène afin d'oxyder les composés soufrés et/ou les composés azotés, dans lequel, au cours de l'étape d'oxydation, coexistent une phase aqueuse contenant essentiellement la solution aqueuse de  
10 peroxyde d'hydrogène et une autre phase organique contenant essentiellement le mélange d'hydrocarbures, et dans lequel l'oxydation est effectuée en mettant en œuvre simultanément avec le peroxyde d'hydrogène au moins un catalyseur acide dont une partie au moins forme une phase distincte des phases aqueuses et organiques, et qui comporte des groupements acides susceptibles de réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former lors de l'étape d'oxydation un agent  
15 oxydant les composés soufrés et/ou les composés azotés.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape d'oxydation est réalisée en l'absence d'acide carboxylique et/ou d'acide de pKa inférieur ou égal à 4, différent du catalyseur acide.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le catalyseur acide  
20 est exempt de titane.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel les groupements acides du catalyseur portent des fonctions acides dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par au moins un groupement électro-attracteur.
- 25 5. Procédé selon la revendication 4, dans lequel les fonctions acides sont choisies parmi les fonctions acides carboxyliques de formule  $-\text{COOH}$ , sulfonique de formule  $-\text{SO}_3\text{H}$  et/ou phosphonique de formule  $-\text{PO}_3\text{H}$ .
6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, dans lequel les groupements acides sont choisis parmi  $-\text{CCl}_2\text{A}$ ,  $-\text{CClFA}$ ,  $-\text{CCl}(\text{CF}_3)\text{A}$ ,  $-\text{CF}(\text{CF}_3)\text{A}$  et  $-\text{CF}_2\text{A}$   
30 où A est la fonction acide.

7. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le groupement acide est  $-\text{CF}_2-\text{COOH}$ .

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 7, dans lequel le catalyseur acide est choisi parmi :

- les composés perfluorés portant des fonctions acides, liquides à 25°C et 1 atm, et ayant une masse molaire supérieure à 250 g/mol
- les polymères perfluorés solides à 25°C et 1 atm et portant des fonctions acides, ces polymères étant éventuellement dispersés dans une matrice inorganique
- les polymères non perfluorés portant des fonctions acides dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par au moins un groupement électro-attracteur, ces polymères étant éventuellement dispersés dans une matrice inorganique
- les solides inorganiques portant des groupements acides contenant une fonction acide dont l'atome de carbone en position  $\alpha$ ,  $\beta$  et/ou  $\gamma$  est substitué par des groupements électro-attracteurs.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel les composés soufrés sont choisis parmi le benzothiophène, le dibenzothiophène, le benzonaphtothiophène, leurs dérivés mono- ou multisubstitués, et leurs mélanges, et les composés azotés sont choisis parmi l'indole, le carbazole, la quinoléine, l'acridine, l'aniline, leurs dérivés mono- ou multisubstitués, et leurs  
10 mélanges.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel l'oxydation est précédée d'une ou plusieurs étapes d'hydrodésulfuration et en ce que l'oxydation est suivie d'une ou plusieurs étapes de séparation des composés soufrés oxydés et/ou des composés azotés oxydés.